

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-509653

第6部門第2区分

(43) 公表日 平成6年(1994)10月27日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
G 0 2 F 1/13	5 0 0	9225-2K
C 0 9 K 9/02	Z	7188-4H
19/02		
19/38		9279-4H
G 0 2 F 1/35	5 0 4	9315-2K

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平2-500251
 (66) (22) 出願日 平成1年(1989)11月24日
 (85) 翻訳文提出日 平成3年(1991)5月27日
 (86) 国際出願番号 PCT/GB89/01415
 (87) 国際公開番号 WO90/05535
 (87) 国際公開日 平成2年(1990)6月14日
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LU, NL, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CM, GA, ML, MR, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, CH, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KR, LK, LU, MC, MG, MW, NL, NO, RO, SD, SE, SU, US

(71) 出願人 インテルプロップ コーポレーション
 パナマ共和国, パナマ 5, アバルタド
 5246, カレ エルピラ メンデス ナンバ
 ー10, エディフィシオ バンコ ド プラ
 ジル

(71) 出願人 ワーナー, マーク
 英国, ケンブリッジ シービー3 9ジェ
 イキュー, エルティスレイ アベニュー,
 58

(72) 発明者 ワーナー, マーク
 英国, ケンブリッジ シービー3 9ジェ
 イキュー, エルティスレイ アベニュー,
 58

(74) 代理人 弁理士 鈴木 守三郎

(54) 【発明の名称】 大きな非線形の光学的性質を示す物質

(57) 【要約】

平成2年12月1日前的出願であるので、条約に定める
 要約の翻訳文の提出が義務づけられていないため、要約
 及び選択図は掲載しない。

請求の範囲:

- 1) 特定の極化された電場に対して極度の高度な導電性を示すネマチック液晶分子、高い非線形的光電性増幅率を有する長い棒状のモノマーよりなり、極化された場において一つの大きな共振子として共同して作用する、加えられた光の増幅 (物質の非線形性の増幅率を促進する) の影響のもとでスイッチし得る分子を構成するものに属する物質。
- 2) この媒体が、光密度が高いようにポリマー-溶媒の形態にある請求項1記載の物質。
- 3) 空洞 (コム) ポリマー膜よりなる請求項1または2に記載の物質。
- 4) 空腔 (ウォーム) ポリマー膜よりなる請求項1または2に記載の物質。
- 5) ネマチック場による影響を受けた場合、ポリマーに拘って共振子および非線形の増幅が起る請求項1ないし4の何れかに記載の物質。
- 6) 複数の棒が、立体規則的にポリマーの基幹に結合している請求項3に記載の物質。
- 7) この基幹が、おじれに対してある程度の柔軟性を有している請求項8に記載の物質。
- 8) 基幹の成分が、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレートおよび同じ基の関連物質、ポリシロキサンまたはポリ (ジ) メチルシロキサンの一つである請求項3に記載の物質。
- 9) 棒状の側鎖を基幹成分に結合させる物質が、内蔵している共振子が基幹への棒の結合点の方にまたは棒内で内蔵しているような物質から選ばれる請求項3記載の物質、メソゲン体として普遍に用いられる最も簡単な分子の群は、明らかに上記の必要条件の所達を満たしている。すなわち棒の末端は化学的に封鎖され (棒が互に一方と結合し、他とは結合しないことがわかる)、共振子数も内蔵している量も既知である (ネマチック状態にある棒の方向を反転に由来する誘電性増幅の応用機軸成分の存在によって証明される)。それ故、古典的な芳香族ニステル (およびそれらの変形体) が用いられ、例が式1で示される。
- 10) ネマチック芳香族ニステル類を有するポリメタクリレートよりなる請求項3記載の物質。

成され、両端で過渡状の少ない非線形の増幅要素を提供する請求項1記載の物質。

22) 上記の請求項の何れかに記載された物質から構成される高濃度光学スイッチング素子。

23) 実質的に記載されている請求項1記載の物質の製造法。

11) 共振性の増幅が四極子の次数のほかに導入され、棒の次数におじれの不完全との制約を反映して、誘電化した誘電性の応答が得られ、それによって大きな増幅率を生ずるような、コムポリマーの中のネマチックに配向した膜、および膜が互に結合するポリマーの基幹を含む請求項3記載の物質。

12) 双極子の増幅が四極子の次数のほかに導入され、棒の次数におじれの不完全との制約を反映して、誘電化した誘電性の応答が得られ、それによって大きな増幅率を生ずるような、コムポリマーの中のメタチックに配向した膜、および膜が互に結合するポリマーの基幹を含む請求項3記載の物質。

13) 棒状のモノマー-棒が連続的にスベーターと連結して、全体として、ある程度の柔軟性を生じ、適度な周期的モノマー-共振子数増幅がある請求項4記載の物質。

14) 次の項目を含む、請求項4記載の物質

- (1) 基幹を行なうために連続的に置き換えたい (メソゲン) コアの閉鎖的や半柔軟性の選択。
- (2) 棒の配列面に沿って、モノマーからモノマーへ同じ方向を向いている態勢的に内蔵された共振子数増幅、および
- (3) 棒の配列面に沿って、モノマーからモノマーへ同じ方向を向いている内蔵された非線形増幅要素。

15) 項目 (1) が、脂肪族/芳香族のイミド、アミド、エステルおよびそれらの組合せの選択的な組合せによって置換される請求項14記載の物質。

16) 脂肪族/芳香族ポリイミドよりなる請求項4記載の物質。

17) 非線形の増幅が、内蔵された非線形性の誘電性の増幅が棒の配列面に沿ってモノマーからモノマーへ同じ方向に常に向くように、ポリマーの「基幹」に沿って供給基および受容基の列の配列によって制約される請求項4記載の物質。

18) 0度および90度の角が共有した棒状結合、例えばジメチルシロキサンニステルによって介置されている請求項14記載の物質。

19) 式1で示す一般式を有する請求項4記載の物質。

20) 第三シートに示す図式によって置換される請求項13記載の物質。

21) 共振電子系によって広く分散された供給基と受容基を含む共振子より形

明 細 書

発明の名称:

大きな非線形的光学的性質を示す物質

発明の分野

この発明は、極化された電場の存在で大きな誘電性の増幅を示す物質、特に高濃度光学スイッチング素子と構成する物質に関する。

発明の背景

高濃度光学スイッチングおよびプロセッシング素子の物質は、数値的を有することを必要とする:

1. 高い非線形的光電性増幅率

2. 低い損失、および

3. 高濃度応答時間。

第一に、この物質の分子構造は中心対称を欠き、極性の非線形性が得やすい構造である。

上記の特性およびより、無極の誘電性物質よりもむしろ分子電子系に、より一般的に見られるものである。

この点から、スイッチング速度の増加は極度のより高い共振によって達成されたと考えられている。かくして電場の増幅の原理に用いて、高濃度の振動数 (すなわち、共振子として普遍に用いられる) が得やすい。

従って、ネマチック物質は、加えられた (極性の) 電場に向い応答を示すので、色変分子のホスト (媒質) として、または色変分子自体としてネマチック媒質を使用することが従来から提唱されてきている。

誘電性増幅率 (すなわち、特定の極化化した場によって生じた誘電性の変化) は分子構造の長さに比例することが知られているので、長い棒状の分子である P B L C として知られる物質を用いることも提唱されている (参照: B V V e r j a n e および C G B e l t h e n, J o u r n a l o f C h e m. P h y s., 8, 1969 (1975)). 棒状分子の両端が共に共振基に置かれたが、両端が異なる、十分に高濃度の分子は場によって平均よく共振されないためこの考えは放棄された。

3, 8 (s, 2H); 3, 7 (t, 2H); 2, 2 (s, 1H);
1, 4 (b, 1.8H)。

物質(B)の第二の合成工程は次のように実施した。

4-カルボキシベンズアルデヒド 2 g (0.013モル)を、無水エタノール 250 ml中のナトリウム 0.8 g (0.28モル)溶液に加えた。この溶液に、式Aの化合物 4 g (0.013モル)を加え、窒素気流中、得られた反応混合物を3日間攪拌した(室温攪拌)。混合物を0.1Mの塩酸水溶液(200ml)に追加し、析出した固体の沈降物を減圧し、アセトン(5×50ml)で洗い、減圧(20℃/10⁻³mm)で乾燥して、4.32 g (0.013モル、72%)を結晶性の固体として得た。この化合物は127℃で、減圧下に融解した。

元素分析値 (C₁₁H₁₁NO₂)として:

実験値: C, 74.48%; H, 5.7%; N, 2.95%。

計算値: C, 74.48%; H, 5.7%; N, 3.20%。

IRスペクトル ν_{max} , cm⁻¹: 2215 (C=N); 1885 (C=O); 3600-2200 (水素結合)。

¹H-NMRスペクトル [acetone-d₆], ppm:

内部標準: TMS δ: 1 (d, 2H); 8.0 (d, 2H); 3, 3

(s, 1H); 1, 8 (b, 1.8H)。

この化合物の純度は、HPLCを用いて分析した。単一の鋭いピークが観察された。

所定の原料物質(C)を製造する原料の合成工程を、次のように実施した。

第二工程で得られた式Bの化合物 4.35 g (0.010モル)、N-メジロシロヘキシルボジビニル 8.0 g (0.010モル)、および4-ピロリジン 0.16 g (0.0001モル)の無水ジクロロメタン200ml溶液を、窒素気流中、24時間攪拌した。混合物を減圧し、アセトン(5×100ml)で洗淨し、減圧(30℃/10⁻³mm)で乾燥し、化合物(C)を淡黄色の固体として得た。

元素分析値 [(C₁₁H₁₁NO₂)]として:

実験値: C, 77.89%; H, 7.34%; N, 3.56%。

計算値: C, 77.89%; H, 7.43%; N, 3.38%。

IRスペクトル ν_{max} , cm⁻¹: 2210 (C=N); 1710 (C=O)。

¹H-NMRスペクトル [CDCl₃], ppm: 内部標準: TMS δ:

8, 1 (d, 2H); 7, 6 (d, 2H); 7, 4 (s, 1H);

5, 9 (d, 2H); 4, 3 (t, 2H); 4, 0 (t, 2H);

1, 2 (b, 1.8H)。

普通の方法に因して、既の方法の同様な変化はワームの立体配向的な変換の方向も変化させる。不完全な変換を有するワームの場合、不完全さが少なからずにつれて、立体としての応答を増加し、結晶分子量に比例する、変換の応答(例えば、低活性化された等)は、同様な偏置性によって非線形の光学効果に適合され、従って極めて大なる変換率の光学効果が可能になる。

結晶に付いた変換および非線形な立体としての変換率を求め、物質の応答を測定するネマチックワームポリマーの場合、第七部に示されている。

かくして、第七部において熱的に導入されたヘアピンは、既に付いた点状によってs₁, s₂などの位置に示される。熱的変換によって居るこれら幾何学内での変換は非線形な変換も明らかである。それぞれのモノマーについての変換率の方向は、矢印によって表示され、非線形な変換は変換率およびs₁軸に向いている。場は部分(0, s₁)には有利。(s₁, s₁)には不利な変換であり、そのためヘアピンの配座をからせている。(s₁)に非線形な変換は非線形な変換率(変換率)は(b)で示される。これは、s₁変換、即ち非線形な変換率をヘアピンの間の相互の方向に付いた割合に比例している。これは、物質の場に対する応答を測定するの役に立つ結果である。

質するに、ワームおよびコラーゲンポリマー間に因して、非線形な変換によって広く分離された非線形な変換率を有する変換率は、普通で、幾何学が非線形な変換率として極めて増加であると思われる。これらの幾何学は互いに同質であるので、分子をネマチックまたはスチック状態にし、または少なくともネマチック状態と強く結合させるものである。

ネマチック液体は、低活性化率を与えて、非線形の光学効果を増進するのの本質的な変換である低活性化率を有する変換率を促進する。ポリマー

反応は、低活性化率の強度を持つフィルムおよび膜を形成し、特に低活性化率を促進する反応のガラス転移を有するので、大きな利点を提供するものとして認められている。その上、場合にもよるが、非線形の光学効果のネマチック状態に対する感度性は、ネマチックコラーゲンを用い、膜としてではなく、非線形の光学効果の非線形な変換を有することによって促進することができる。文獻上で、変換ネマチック液体におけるヘアピン変換の応答を知るために低活性化率の方法が用いられてきている。モノマー変換率の非線形な変換率d、結晶に付いた変換率との距離をsとすると、変換率の非線形な変換率dはd/sである。nに付いた方向の電場Eにおけるポリマーのエネルギー: $V = \sum_i (s_i - (s_i - s_i)) + (s_i - s_i) + \dots (2) (L - s_i) d \cdot E$ 。場は、部分(0, s₁)における変換率に比例し、部分(s₁, s₁)におけるそれは逆平行など、に作用する。

不完全さの値は、s₁, ..., s_nである。

非線形なVの符号は、不完全さの数が偶数か奇数かによって±である。

しは、幾何学的である。

異なる方向、すなわち(0, s₁)などにおいて逆平行である幾何学、Eの符号を変換することによって得ることができる。

本発明の特性を有する物質は、通常に大きな変換率および非線形の光学効果の応答である。さらにこの発明はその変換率の増進に有利な幾何学を提供する。非線形の光学効果は低活性化率の応答の数値であり、そのために低活性化率スイッチング装置の構成に役立つことになる。

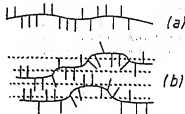


Fig. 1

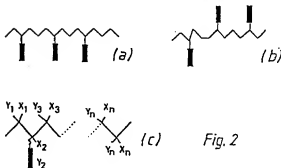


Fig. 2

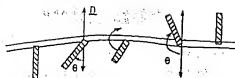


Fig. 3

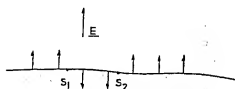


Fig. 4

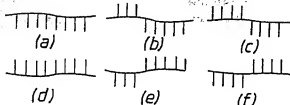


Fig. 5

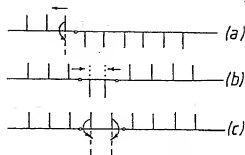


Fig. 6

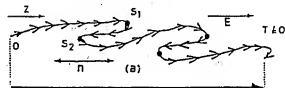
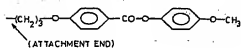
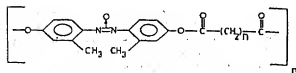


Fig. 7

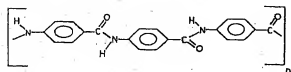
SHEET 1 FORMULAE



I

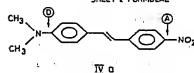


II

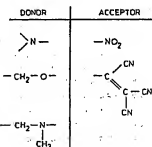


III

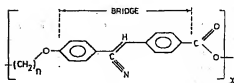
SHEET 2 FORMULAE



IV a

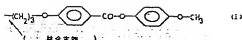


IV b



V

- 8 -



この構造は、D-Aの列を有しており（上記で説明したように、置換基に関して相違の方向性を持つている）、両者のNLO効果を顕著するものでなければならぬ。これらは、(A)の環で表わし説明したのと同一構造のDおよびAの効果を利用することができる。

式Vの物質は、以下の合成工程により合成された（第三シートに示した図式による）。

第一工程：式Aの化合物の製造

元素ナトリウム0.23g（0.01モル）および無水エタノール50mlを、二重底の反応器を備えた350mlの乾燥したフラスコ中で混合した。ナトリウムが完全に溶解した後、無水エタノール50mlに溶解した4-ヒドロキシベンジルアニリン1.33g（0.01モル）の溶液を、攪拌下に加え、次いで1-プロペノール3.75g（0.015モル）を加えた。添加終了後、反応混合物を8時間、還流した。エタノールをロータリーエバポレーターで除去し、残液にエーテル50mlを加え、両相の層を10%水酸化ナトリウム水溶液（3x50ml）、1Mの塩酸水溶液（3x50ml）および水（3x50ml）にて洗浄した。硫酸カルシウムで乾燥したエーテル層を除去して粗生成物を得、これをシリカゲルカラム（60x2cm）により、順次としてエーテルと酢酸エチルエタノールの7:3混合液を用いて取り出し、精製した。式Aの化合物0.03g（0.0007モル）（収率5%）が、融点78℃の白色の固体として得られた。

元素分析値（ $C_{17}H_{15}NO_2$ ）として：

実験値：C, 76.01；H, 5.59；N, 4.48%。
計算値：C, 76.26；H, 5.57；N, 4.62%。
質量スペクトル（ m/e ）：303（M⁺）
IRスペクトル（ ν_{max} , cm^{-1} ）：2228（C=N）
NMRスペクトル（ $CDCl_3$, ppm；内部標準：TMS）：
7.3（d, 2H）；6.8（d, 2H）；4.0（t, 2H）；

3.7（t, 2H）；3.6（s, 3H）。
IRスペクトル（ ν_{max} , cm^{-1} ）：2210（C=N）；1710（C=O）。
NMRスペクトル（ $CDCl_3$, ppm；内部標準：TMS）：
8.1（d, 2H）；7.8（d, 2H）；7.4（s, 1H）；
6.8（d, 2H）；4.3（t, 2H）；4.0（t, 2H）；
1.2（s, 18H）。

7.3（s, 3H）；3.7（t, 2H）；2.2（s, 1H）；
1.4（s, 18H）。

第二工程：式Bの化合物の製造

4-カルボキシベンズアルデヒド2g（0.013モル）を、無水エタノール250ml中のナトリウム（0.25モル）溶液に加えた。この溶液に、式Aの化合物4g（0.013モル）を加え、真空状態で、両相の反応混合物を3日間還流した（硫酸カルシウム）。混合物を0.1Mの塩酸水溶液（2000ml）に追加し、析出した固体の粗生成物を得た。アセトン（5x500ml）で洗い、真空（20℃/10⁻³torr）で乾燥して式Bの化合物を得た。32g（0.01モル、72%）を無晶性の固体として得た。この生成物は127℃で、収量比で精製した。

元素分析値（ $C_{27}H_{21}NO_2$ ）として：

実験値：C, 74.48；H, 7.78；N, 2.85%。
計算値：C, 74.46；H, 7.88；N, 3.20%。
IRスペクトル（ ν_{max} , cm^{-1} ）：2215（C=N）；1685（C=O）；
3600-2200（水素結合）。
NMRスペクトル（ $CDCl_3$, ppm；内部標準：TMS）：
8.1（d, 2H）；8.0（d, 2H）；3.3（s, 1H）；
1.8（s, 18H）。

この化合物の純度は、HPLCを用いて分析した。単一の鋭いピークが観察された。

第三工程：式Cの化合物の製造

第二工程で得られた式Bの生成物4.36g（0.010モル）、N-メチルピロリジン0.18g（0.010モル）を、およびエーテル/ロジニリジン0.18g（0.001モル）を、メタジクロロメタン250mlに溶解した粗生成物を、真空状態で、24時間還流した。混合物を濃縮し、アセトン（5x100ml）で洗浄し、真空（20℃/10⁻³torr）で乾燥し、式Cの生成物の化合物を無色の固体として得た。

元素分析値（ $C_{27}H_{21}NO_2$ ）として：

実験値：C, 77.89；H, 7.94；N, 3.56%。

請求の範囲

- (a) 置換の非対称性（NLO）効果、および (b) 置換基の性質を有するモノマーを、それら組合せ並びにより、加えられた光學効果の下で、スキャタリングを有する用途に適用し、物質の非対称効果を利用する。特に高いNLO応答が、ポリマーの基体に於て中程度の置換を有するポリマーの置換である物質、およびポリマーにNLO効果と置換効果とを立体配向的かつ同一方向に配向させて組み込むことによって達成されることを特徴とするNLO応答および置換された配向性の両者を有するポリマー置換物質。
- 置換（フォーム）ポリマー置換である請求項1記載の物質。
- ある程度の置換性が、置換基の組合せを含む基体によって達成される上記の請求項の何れかに記載の物質。
- 置換の置換成分が、（置換ポリマーの場合）置換基または芳香族のポリ（アミド）、ポリ（イミド）、またはポリ（エステル）であり、（置換ポリマーの場合）ポリメタクリレート、ポリメタクリレート、ポリシロキサンまたはポリ（シ）メタシロキサンである上記の請求項の何れかに記載の物質。
- ポリマーが置換ポリマー置換である場合、置換が芳香族エステルであるポリメタクリレートと置換として有する上記の請求項の何れかに記載の物質。
- ポリマーが置換ポリマー置換である場合、置換中のNLO置換が、置換後が割合によって形成された置換体/置換体の何れかに置換される請求項1ないし4の何れかに記載の物質。
- ポリマーが、それぞれNLO効果を有するモノマーよりなる上記の請求項の何れかに記載の物質。
- ポリマーが、それぞれNLO効果を有する置換基の性質を有するモノマーよりなる上記の請求項の何れかに記載の物質。
- 式Vを有する請求項1記載の物質。

